

Pulverförmige Polymerzusammensetzungen auf der Basis von Polyethercarboxylaten

Publication number:	DE19905488 (A1)	Also published as:	
Publication date:	2000-08-17		
Inventor(s):	ALBRECHT GERHARD [DE]; LEITNER HUBERT [AT]; KERN ALFRED [DE]; WEICHMANN JOSEF [DE]		US6620879 (B1)
Applicant(s):	SUEDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF [DE]		PT1154967 (E)
Classification:			JP2002536289 (T)
- International:	C04B14/10; C04B20/10; C04B24/32; C08G65/332; C08J3/20; C08K3/00; C08L1/02; C08L67/00; C08L71/02; C04B14/02; C04B20/00; C04B24/00; C08G65/00; C08J3/20; C08K3/00; C08L1/00; C08L67/00; C08L71/00; (IPC1-7): C08K3/24; C08K3/26; C08L33/08; C08L35/02; C08L53/00; C08L71/02		ES2177511 (T3)
- European:	C08G65/332F; C08K3/00P; C08K3/00P5; C08L71/02		EP1154967 (A1)
Application number:	DE19991005488 19990210		more >>
Priority number(s):	DE19991005488 19990210	Cited documents:	
			DE4325483 (A1)
			US5670578 (A)
			US5324770 (A)
			US4735658 (A)
			EP0838444 (A1)

Abstract of DE 19905488 (A1)

The invention relates to powdery polyethercarboxylate-based polymeric compositions characterized in that they contain: a) 5 to 95 weight percent of a water-soluble polymer consisting of structural elements containing polyoxyalkyl and carboxylic acid and/or carboxylic acid anhydride monomers and optionally additional monomers and b) 5 to 95 weight percent of a fine mineral support material with a specific surface ranging from 0.5 to 500 m²/g (measured using the BET method according to DIN 66 131). Said powdery polymeric compositions, which may contain up to 90 weight percent of polyethercarboxylate, exhibit considerably improved agglutination and baking resistance in comparison with spray-dried products and provide additional advantages when said compositions are used in mixtures of building materials containing cement.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 05 488 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 05 488.6
㉑ Anmeldetag: 10. 2. 1999
㉒ Offenlegungstag: 17. 8. 2000

㉓ Int. Cl. 7:
C 08 L 71/02
C 08 L 35/02
C 08 L 33/08
C 08 L 53/00
C 08 K 3/24
C 08 K 3/26

DE 199 05 488 A 1

㉔ Anmelder:
SKW Trostberg AG, 83308 Trostberg, DE

㉕ Erfinder:
Albrecht, Gerhard, Dr., 83342 Tacherting, DE;
Leitner, Hubert, Haus, AT; Kern, Alfred, Dr., 84558
Kirchweidach, DE; Weichmann, Josef, Dr., 84568
Pleiskirchen, DE

㉖ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE 43 25 483 A1
US 56 70 578
US 53 24 770
US 47 35 658
EP 08 38 444 A1

JP Patents Abstracts of Japan:
63- 39934 A., C- 512, July 15, 1988, Vol. 12, No. 252;
2- 99531 A., C- 734, June 29, 1990, Vol. 14, No. 304;
2-153948 A., C- 754, Sep. 4, 1990, Vol. 14, No. 406;
Derwent Abstract, Ref. 95-203649/27 zu
JP 07118046-A;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉗ Pulverförmige Polymerzusammensetzungen auf der Basis von Polyethercarboxylaten

㉘ Es werden pulverförmige Polymerzusammensetzungen auf Basis von Polyethercarboxylaten beschrieben, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie
a) 5 bis 95 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymers, das aus polyoxyalkylenhaltigen Strukturbausteinen und Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Monomeren sowie ggf. weiteren Monomeren aufgebaut ist, und
b) 5 bis 95 Gew.-% eines feinteiligen mineralischen Trägermaterials mit einer spezifischen Oberfläche von 0,5 bis 500 m²/g (nach BET gemäß DIN 66131) enthalten.
Diese pulverförmigen Polymerzusammensetzungen, die bis zu 90 Gew.-% an Polyethercarboxylat enthalten können, weisen im Vergleich zu sprühgetrockneten Produkten eine deutlich erhöhte Verklebungs- und Verbackungsresistenz auf und besitzen weitere Vorteile bei der Anwendung dieser Zusammensetzungen in zementhaltigen Baustoffmischungen.

DE 199 05 488 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft pulverförmige Polymerzusammensetzungen auf der Basis von Polyethercarboxylaten, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.

5 Wasserlösliche Polymere bestehend aus polyoxyalkylenhaltigen Strukturbausteinen, Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren Monomeren – im weiteren als Polyethercarboxylate bezeichnet – haben in der letzten Zeit Zugang zu einer Reihe von Anwendungen gefunden.

Neben ihrem Einsatz als Dispersionsstabilisator bei der Herstellung wasserlöslicher Copolymere (WO 97/30 094) wird ihre Verwendung als Schutzkolloid bei der Bereitung verbackungsresistenter Dispersionspulver beschrieben. Vorzugsweise werden Polyethercarboxylate allerdings in Baustoffen, wie Beton, Mörteln, Bitumen, Spachtelmassen, Klebern, pigmenthaltigen Anstrich- und Beschichtungszubereitungen, in keramischen Massen, in der Feuerfestindustrie und Erdölverarbeitung verwendet, um die rheologischen und/oder die Benetzungseigenschaften dieser Baustoffe gezielt zu beeinflussen. Durch adsorptive Wechselwirkungen, welche Polyethercarboxylate mit den hydraulischen Bindemittelteilen dieser Baustoffe (Zement, Kalk, Calciumsulfat, etc.) eingehen können, kommt es zu einer Stabilisierung der mineralischen Partikel verbunden mit einer verringerten inneren Reibung und damit zu einer verbesserten Fließ- und Verarbeitungsfähigkeit. Obwohl diese Polymere nur aus zwei wesentlichen Struktureinheiten bestehen, nämlich einem polyoxyalkylenhaltigen Baustein sowie einem Carbonsäure(-anhydrid)-Monomer, kann die Art der Verknüpfung sehr vielfältig sein. Die strukturelle Variationsbreite derartiger Polyethercarboxylate reicht von statistischen, alternierenden, blockweise aufgebauten bis hin zu Kammpolymeren mit Carboxylgruppen in der Haupt- und Polyethereinheiten in der Seitenkette. Weiterhin sind Pfropfcopolymere eingeschlossen, die durch Funktionalisierung von Polyethern mit Carbonsäuregruppen-haltigen Monomeren entstehen.

Und schließlich können auch Polyester, die durch Umsetzung von Polyethern, wie Polyethylenglykol mit mehrwertigen Carbonsäuren bzw. Carbonsäureanhydriden gebildet werden, der Gruppe der Polyethercarboxylate zugeordnet werden, wobei es unerheblich ist, ob diese Polymere als freie Säure oder in ihrer Salzform vorliegen.

25 Der technische Vorteil derartiger Produkte als Fließmittel in zementären Baustoffen liegt zum einen in der Möglichkeit, mit äußerst geringen Einsatzmengen eine langanhaltende Verarbeitbarkeit zu erreichen, wie sie die Transportbetonindustrie wünscht. Zum anderen kann mit diesen Additiven der Wasseranteil so stark reduziert werden, daß hochfeste, bereits nach 12 h entschaltbare Betone herstellbar sind, wodurch eine zentrale Forderung des Bereiches "Fertigteilindustrie" erfüllt werden kann. Hinzu kommt, daß die Polymere frei von toxikologisch bedenklichen Bestandteilen, wie Formaldehyd sind, was sie von herkömmlichen Zementfließmitteln, z. B. nach EP-PS 214 412 oder DE-PS 16 71 017 unterscheidet. Für eine Reihe von Anwendungen ist es sinnvoll und wünschenswert, die wasserlöslichen Polyethercarboxylate in Form ihrer wäßrigen Lösungen bereitzustellen.

Die Verwendung wäßriger Zubereitungen kann allerdings in anderen Anwendungsbereichen, wo die Polymere als Additiv in werkseitig vorgefertigten Trockenmischungen benötigt werden, vollkommen ausgeschlossen sein.

35 Neben logistischen und ökonomischen Vorteilen (Transport von Wasser!) haben Pulver gegenüber wäßrigen Zubereitungen auch eine Reihe technischer Vorzüge. Die Stabilisierung vor dem Befall mit Mikroorganismen durch Zugabe von Bioziden entfällt ebenso wie die u. U. aufwendigen Maßnahmen zur Tankhygiene. Da Polyethercarboxylate aufgrund ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften unerwünscht hohe Anteile von Luft in den Baustoff einführen können, werden den wäßrigen Zubereitungen in der Regel bereits nach der Herstellung Entschäumer zugemischt.

40 Aufgrund der Unverträglichkeit des Entschäumers im wäßrigen Medium des Polyethercarboxylates kommt es zu Absetz- und/oder Aufschwimmerscheinungen, was beim Endanwender zu erheblichen Problemen führt.

Sind die Polyetherbausteine in den Polyethercarboxylaten in der Hauptkette oder als Seitenkettenbestandteil an der Hauptkette über Estergruppen angebunden, kann es bereits während der Lagerung der wäßrigen Zubereitungen zu einer unerwünschten Hydrolyse unter Zerstörung der Polymerstruktur kommen.

45 Diesem Problem kann nur "symptomatisch" durch Lagerung bei niedrigen Temperaturen begegnet werden, was die Anwendung derartiger wäßriger Zubereitungen besonders in warmen Klimazonen sehr stark einschränkt. Zu der mangelnden Stabilität bei Temperaturen über 30°C kommt die Empfindlichkeit gegenüber Frosteinwirkung. Aufgrund der genannten Tatsachen hat sich der Einsatz von Pulvern gegenüber wäßrigen Zubereitungen immer bewährt.

Entsprechend dem Stand der Technik werden Polymerpulver auf Polyethercarboxylatbasis durch Versprühen der wäßrigen Zubereitungen in einem Heißluftstrom (Sprühtrocknung) gewonnen, wobei vorteilhafterweise Antioxidantien sowie Sprühhilfsmittel zugesetzt werden müssen, um

- a) die Selbsterwärmung bzw. Selbstentzündung derartiger Polymere während und nach dem Trocknungsprozess zu verhindern
- 55 b) ein Verkleben der wachsartigen Polymerteilchen im Trockner einzudämmen.

Eine Vernachlässigung der unter a) genannten Sicherheitsrisiken hat bereits zu Bränden während des Sprühtrocknungsprozesses geführt. Weiterhin gestaltet es sich trotz des Einsatzes von Sprühhilfsmitteln teilweise schwierig, ein klebfreies und verbackungsresistentes Polymerpulver zu isolieren, vor allem dann, wenn der Polyetheranteil im Polymer hoch und der Carboxylanteil niedrig ist. Diese Nachteile, der hohe Energiebedarf der Sprühtrocknung und die bei der Sprühtrocknung einzuhaltenen Emissionsgrenzwerte sind besonders gravierend.

Besonders unwirtschaftlich ist die Vorgehensweise, nach der das Polyethercarboxylat zunächst in einer lösemittel-freien Polymerisation erzeugt, mit Wasser verdünnt und anschließend neutralisiert wird. Danach erfolgt die Sprühtrocknung mit den o. g. Nachteilen, wobei das im Verdünnungsprozess zugeführte Wasser wieder entfernt werden muss.

65 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, pulverförmige Polymerzusammensetzungen auf der Basis von Polyethercarboxylaten bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik vermeiden, d. h. bei hohen Temperaturen lagerstabile sowie andererseits frostunempfindliche Produkte liefern, die keine Konservierungszusätze benötigen, stabil sind gegenüber Selbstentzündung und thermooxidativen Zerfall, verklebungs- und verbackungsresistente

Pulver liefern und mit einem geringen Energieverbrauch und nach einem rationellen Verfahren zugänglich sind.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß sie

- a) 5 bis 95 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymers, das aus polyoxyalkylenhaltigen Strukturbausteinen, Carbon-
säure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Monomeren sowie ggf. weiteren Monomeren aufgebaut ist, und
- b) 5 bis 95 Gew.-% eines feinteiligen mineralischen Trägermaterials mit einer spezifischen Oberfläche von 0,5 bis
500 m²/g (nach BET gemäß DIN 66 131) enthalten.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Einarbeitung der Polyethercarboxylate (Komponente a) in die minera-
lische Komponente b) so effektiv gestaltet werden kann, daß bis zu 90 Gew.-% Wirkstoff, d. h. Polyethercarboxylatanteil
in der Polymerzusammensetzung erzielt werden können.

Besonders überraschend war außerdem die Tatsache, daß die Verklebungs- und Verbackungsresistenz gegenüber
sprühgetrockneten Produkten deutlich erhöht war sowie zusätzliche Vorteile bei der Anwendung der Zusammensetzun-
gen in zementhaltigen Baustoffmischungen gefunden wurden.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung verwendeten wasserlöslichen Polymere sind
Produkte, die in der Haupt- oder in der Seitenkette Polyoxyalkylengruppen, vorzugsweise Polyethylen- bzw. Polypropy-
lenglykol-Gruppen enthalten und darüber hinaus aus Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Monomeren wie
Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure und Itaconsäureanhydrid auf-
gebaut sind. Zusätzlich können weitere Monomere auf Vinyl- oder Acrylatbasis zum Aufbau der Polyethercarboxylate
beitragen, wie Styrol, α -Methylstyrol, Isobuten, Diisobuten, Cyclopentadien, Ethylen, Propylen, Isopren, Butadien,
Acrylnitril, Chloropren, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhex-
ylacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylamidomethylpropan sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylchlorid, Methylvi-
nylether, Ethylvinylether, Allylkalkohol, Allylsulfonsäure, Allylchlorid und andere.

Die Polymere können linear, kurzkettenverzweigt, langkettenverzweigt oder vernetzt sein und in Kammform, Stern-
form, Hantelform und anderen morphologisch denkbaren Strukturen vorliegen.

Beispiele sind Blockcopolymere aus Polymethacrylsäure und Polyethylenglykol, kammartig aufgebaute Polymere aus
einer Polymethacrylsäurehauptkette und einzelnen über Estergruppierungen gebundenen Polyethylenoxidsitenketten,
mit Methylpolyethylenglykol teilveresterte Maleinsäureanhydrid/Styrol-Copolymere, Allylpolyethylenglykol/Malein-
säure-Copolymere, Vinylpolyethylenglykol/Maleinsäuremonoester-copolymere, Pfcopolymere bestehend aus ein-
em Polyethylen- bzw. Polypropylenglykolgrundgerüst und Maleinsäureanhydrid- bzw. Acrylsäureseitenketten, die ih-
rerseits wiederum verestert bzw. teilverestert sein können.

Auch ionische Gruppen tragende und daher wasserlösliche Polyester, Polyamide und Polyurethane auf der Basis von
Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid sind möglich.

Diese Polyethercarboxylate können in Form ihrer freien Säuren oder neutralisiert vorliegen und nach dem Verfahren
der Lösungs-, Substanz-, inversen Emulsions- oder Suspensionspolymerisation hergestellt werden. In bevorzugten Aus-
führungsformen kommen in Substanz hergestellte Polyethercarboxylate zum Einsatz. Bei diesen ist der erfindungsge-
mäßige Nutzen besonders hoch, da diese dem Stand der Technik gemäß zunächst mit Wasser verdünnt, neutralisiert und
anschließend unter Beseitigung des vorher zugeführten Wassers durch Sprühtrocknung in ein Pulver überführt werden.

Es ist als erfindungswesentlich anzusehen, daß die verwendeten feinteiligen mineralischen Trägermaterialien eine spe-
zifische Oberfläche von 0,5 bis 500 m²/g (ermittelt nach BET gemäß DIN 66 131) aufweisen. Die Gewichtsanteile an
Trägermaterialien in den pulverförmigen Polymerzusammensetzungen hängen vom Typ, der Zusammensetzung und der
Einarbeitungsform des Polymers sowie von der spezifischen Oberfläche und dem Adsorptionsvermögen des minerali-
schen Trägermaterials ab. Sie können daher in einem sehr breiten Bereich von 5 bis 95 Gew.-% schwanken.

Der Typ dieser Trägermaterialien unterliegt keiner besonderen Beschränkung. Wesentlich ist, daß sich das Material
gut mit dem Polyethercarboxylat verträgt, die Wirkung des Polymers nicht negativ beeinflusst und bereits in geringen
Mengen pulverförmige verklebungs- und verbackungsresistente Polymerzusammensetzungen ergibt.

Vorzugsweise eingesetzt werden können Kreide, Kieselsäure, Calcit, Dolomit, Quarzmehl, Bentonit, Bimsmehl, Ti-
tandioxid, Flugasche, Zement (Portlandzement, Hochofenzement, etc.) Aluminiumsilikat, Talkum, Anhydrit, Kalk,
Glimmer, Kieselgur, Gips, Magnesit, Tonerde, Kaolin, Schiefer- und Gesteinsmehl, Bariumsulfat sowie Gemische aus
diesen Materialien. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt das mineralische Trägermaterial bereits eine
oder mehrere mineralische Komponenten eines Baustoffs.

Die feinteiligen Trägermaterialien besitzen eine bevorzugte Teilchengröße von 0,1 bis 1000 μ m.

Gegebenenfalls können die mineralischen Trägermaterialien in Kombination mit organischen (nicht-mineralischen)
Zusätzen wie Cellulosepulvern bzw. -fasern sowie Pulvern bzw. Fasern organischer Polymere (Polyacrylnitril, Polysty-
rol, etc.) verwendet werden. Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der pulverförmigen Poly-
merzusammensetzungen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Polyethercarboxylat unmittelbar nach dem Polymeri-
sations-Herstellungsprozeß in das jeweilige mineralische Trägermaterial eingearbeitet wird. Vorzugsweise wird das
Polymer in das vorgelegte ggf. vorgewärmte mineralische Trägermaterial in so fein verteilter Form wie möglich einge-
bracht, wobei das Polyethercarboxylat ein Substanzpolymer darstellt oder in Form einer wäßrigen Lösung, einer inver-
sen Emulsion oder Suspension vorliegen kann.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein durch Substanzpolymerisation bei 110 bis 140°C hergestelltes
Polyethercarboxylat im Temperaturbereich von 70 bis 120°C auf ein vorgewärmtes mineralisches Trägermaterial (bspw.
vom Typ einer Kieselsäure) in einem Mischer aufgesprüht.

Eine besonders effektive Einarbeitung, die verbunden ist mit einem sehr geringen Verbrauch an mineralischem Trä-
germaterial, kann durch Vernebelung des Polyethercarboxylates auf das vorgewärmte Trägermaterial erreicht werden.
Die Effektivität sinkt, wenn das Polymer auf das Trägermaterial versprüht, getropft bzw. geschüttet wird, weil in der an-
gegebenen Reihenfolge die Oberfläche der einzuarbeitenden Substanz kleiner wird.

Von besonderem Interesse ist weiterhin die Mischtechnik bei der Einarbeitung, die sich sehr stark am Typ des verwen-

deten Trägermaterials orientiert.

Trägermaterialien mit einer ausgeprägten porösen Struktur, wie z. B. Kieselsäuren, weisen ein besonders hohes Adsorptionsvermögen auf.

Mischer, an deren Mischwerkzeugen hohe Scherkräfte wirksam werden, können die poröse Struktur zerstören, wodurch die in den Hohlräumen festgehaltenen Polyethercarboxylate wieder herausgepreßt werden. Es empfiehlt sich daher, für diesen Trägertyp Mischapparate mit geringen Scherkräften, wie Trommelmischer, V-Mischer, Taumelmischer oder andere Vertreter aus der Gruppe der Freifallmischer zu verwenden.

Darüber hinaus sind für poröse Träger Konusmischer, Pflugscharmischer oder Spiralmischer mit vertikal oder horizontal angeordneten Mischwerkzeugen geeignet. Für mineralische Träger, deren Struktur durch den Mischprozess nicht gestört werden kann, sind auch alle anderen Apparatetypen nutzbar, wie Dissolver, Schneckenmischer, Doppelschneckenmischer, Air-Mix-Mischer und andere.

Es ist schließlich im Rahmen der vorliegenden Erfindung noch möglich, einen Trocknungsprozess nach der Einarbeitung des Polyethercarboxylates in den Träger anzuschließen, um die Ergiebigkeit des Trägermaterials zu steigern.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von mindestens einer pulverförmigen Polymerzusammensetzung gemäß vorliegender Erfindung in Baustoffen, wobei als Baustoffe Bitumenprodukte wie Asphalt, bituminöse Klebe-, Dichtungs-, Spachtel- und Anstrich- bzw. Beschichtungsmassen (Parkdeck), oder auf hydraulisch abbindenden Bindemitteln wie Zement bzw. latent hydraulischen Bindemitteln wie Flugasche und Trass basierende Produkte wie Mörtel (Vergußmörtel), Estriche, Beton, Putze, Klebe-, Dichtungs- und Spachtelmassen sowie Anstriche in Frage kommen. Als weitere Gruppe kommen die gipsbasierenden Baustoffe (Mörtel, Putz, Estrich), die anhydritbasierenden Baustoffe, die sonstigen calciumsulfatbasierenden Baustoffe, die Gruppe der keramischen Massen, der Feuerfestmassen und der Ölfeldbaustoffe in Betracht. Schließlich können die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen auch in dispersionsbasierenden Baustoffen wie Dispersionsfliesenklebern, elastischen Dichtschlämmen, Grundierungen, Mörtelhaftzusätzen sowie pulverförmigen Innen- und Außenwandfarben eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen pulverförmigen Polymerzusammensetzungen können auch in Kombination o. g. Baustoffgruppen verwendet werden, z. B. in bitumenhaltigen zementären Fließestrichen, Vergußmörteln, etc.

Die Einarbeitung der pulverförmigen Polyethercarboxylate in den Baustoff erfolgt in der Regel zusammen mit anderen Füllstoffen und Baustoffadditiven wie Dispersionspulvern, Wasserrretentionsmitteln, Verdickern, Verzögerern, Beschleunigern, Netzmitteln u. a. Der Anteil an Polyethercarboxylat liegt üblicherweise bei 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Baustoffs. Die erfindungsgemäßen pulverförmigen Polymerzusammensetzungen weisen eine Reihe von Vorteilen gegenüber auf herkömmliche Weise gewonnenen Polyethercarboxylaten in Pulverform auf. Dies soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiele

Beispiel 1

In einem Taumelmischer der Fa. Bachofen AG, Basel wird durch Mischen über einen Zeitraum von 75 min eine pulverförmige Polymerzusammensetzung bestehend aus 75 g einer auf 80°C vorgewärmten Fällungskieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 190 m²/g und 425 g eines aufgeschmolzenen Polyethercarboxylates (A) bei 80°C hergestellt.

Das Polyethercarboxylat (A) wurde durch eine lösemittelfreie Polymerisation wie folgt hergestellt: 50,1 g Maleinsäureanhydrid (0,51 Mol) werden mit 294 g Methylpolyethylenglykol-1150 (0,256 Mol) bei einer Temperatur von 120°C über einen Zeitraum von 3 h unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff verestert. Zu dem auf diese Weise erhaltenem Vorlagegemisch wurden aus separaten Zuläufen bei 110°C einerseits 72,8 g Styrol (0,7 Mol), welches eine geringe Menge von n-Dodecylmercaptan enthält, über einen Zeitraum von 90 min und andererseits 8,3 g Azobisisobutyronitril gelöst in 50 ml Aceton über einen Zeitraum von 120 min hinzugefahren. Es wurde permanent mit Stickstoff gespült, so dass bereits während der Zulaufphase ein Großteil des Acetons ausgetrieben werden konnte. In einer 2stündigen Nachreaktion bei 120°C wurde das restliche Aceton entfernt, wobei ein hellgelbes Substanzpolymer aus Maleinsäureanhydrid, Styrol und Methylpolyethylenglykol-1150-monomaleinat im Molverhältnis 0,5 : 1,37 : 0,5 erhalten wurde (Polyethercarboxylat A). Nach Zusatz von 0,5 Gew.-% eines Antioxidationsmittels und Aufsprühen auf das eingangs erwähnte mineralische Trägermaterial sowie Mischen über 75 min wurde ein verklebungs- und verbackungsresistentes, rieselfähiges, elfenbeinfarbenes Pulver erhalten mit einem Wirkstoffgehalt an Polyethercarboxylat von 85 Gewichtsprozent (mittlerer Teilchendurchmesser 39 µm).

Vergleichsbeispiel 1

Dem Stand der Technik gemäß wurde das im Beispiel 1 synthetisierte Substanzpolymer auf 80°C abgekühlt und in 425 g Wasser eingerührt. Nach Abkühlen der erhaltenen wäßrigen Lösung wurde durch langsame Zugabe von verdünnter Natronlauge ein pH-Wert von 8,5 eingestellt. Es wurden 0,5 Gew.-% bezogen auf den Polymergehalt eines Antioxidationsmittels eingerührt, und in einem Laborsprühtrockner der Fa. NIRO wurde die aus Viskositätsgründen weiter mit Wasser auf 30 Gew.-% verdünnte Polymerlösung in ein Pulver überführt. Es wurde ein leicht braun gefärbtes Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 54 µm erhalten, das sehr stark zum Verklumpen neigte.

Die in den Beispielen erhaltenen Pulver wurden hinsichtlich folgender Daten charakterisiert:

1. Polymergehalt (GPC)
2. Fließverhalten der Pulver (Auslaufgefäß)
3. Verbackungsresistenz der Pulver (2 kg-Druckbelastung)
4. Fließmittelwirkung in einer zementären Baustoffmischung

Beispiel 2 bis 9

Es wurde verfahren, wie unter Beispiel 1 beschrieben, jedoch wurden folgende feinteilige mineralische Trägermaterialien anstelle der dort verwendeten Kieselsäure eingesetzt (Tabelle 1):

Tabelle 1

Beispiel	Träger		Gewichtsanteile Polymer / Träger (%)
	Typ	spez. Oberfläche (m ² /g)	
2	Kreide	11	40 : 70
3	Dolomit (mikronisiert)	4	45 : 55
4	Kieselgur	65	55 : 45
5	Calciumsilikat	35	70 : 30
6	Aluminiumsilikat	100	50 : 50
7	Natriumaluminiumsilikat	80	65 : 35
8	Fällungskieselsäure	450	80 : 20
9	Fällungskieselsäure/ Kreide (1 : 1)	450 11	75 : 25

Beispiel 10 bis 15

Anstelle des im Beispiel 1 eingesetzten, durch lösemittelfreie Copolymerisation gewonnenen Polyethercarboxylates wurden folgende Polymere eingesetzt (Tabelle 2):

Tabelle 2

Beispiel	Polyethercarboxylat ²⁾	Synthesetyp	Gewichtsverhältnis Polymer/Träger ¹⁾ (%)
10	B	Substanzpolymerisation	87 : 13
11	C	Substanzpolymerisation	90 : 10
12	D	Substanzpolymerisation	81 : 19
13	E	Substanzpolymerisation	80 : 20
14	F	Substanzpolymerisation (Pfropfpolymerisation)	75 : 25
15	G	wäßrige Lösungspolymeration	67 : 33

¹⁾ Träger: Fällungskieselsäure (spezifische Oberfläche : 190 m²/g)

²⁾ Polymerzusammensetzungen:

B Maleinsäureanhydrid/Styrol/Methylpolyethylenglykol-2000-monomaleinat-Copolymer (0,60 : 1,37 : 0,40 Molverhältnis)

C Maleinsäureanhydrid/Styrol/Methylpolyethylenglykol-5000-monomaleinat-Copolymer (0,73 : 1,37 : 0,27 Molverhältnis)

D Maleinsäureanhydrid/Allylpolyethylenglykol-1100-monoethylether-Copolymer (1,15 : 1 Molverhältnis)

E Maleinsäureanhydrid/Vinylpolyethylenglykol-500-monomethylether-Copolymer (1,10 : 1 Molverhältnis)

F zu 50 Mol.-% teilverestertes Pfropfcopolymer aus Methylpolyethylenglykol-500 und Maleinsäureanhydrid (1 : 1,6 Molverhältnis)

G Maleinsäure/Ethylenglykolmonovinylether/Methylpolyethylenglykol-2000-monoethylether-Copolymer (0,40 : 0,85 : 0,37 Molverhältnis, Feststoffgehalt: 45%, Natriumsalz, pH 6,5)

Vergleichsbeispiele 2 bis 7

Die in den Beispielen 10 bis 15 aufgeführten Polyethercarboxylate B bis G wurden nach der im Vergleichsbeispiel 1 angegebenen Verfahrensweise verdünnt, neutralisiert, mit Antioxidationsmittel versehen und mittels Sprühtrocknung in Pulver überführt.

Die aus den Erfindungsbeispielen 1 bis 15 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 7 erhaltenen Testergebnisse sind in den folgenden Anwendungsbeispielen zusammenfaßt.

Anwendungsbeispiel 1

Polymergehalt der pulverförmigen Polymerzusammensetzungen in den erfindungsgemäßen und Vergleichsbeispielen

Der Polymergehalt wurde durch Gelpermeationschromatographie ermittelt (Bedingungen: Waters (Milford, MA); Shodex OH Pak KB-804 und KB-802,5; Standard: Polyethylenglykol; Eluent: $\text{NH}_4\text{COO}/\text{CH}_3\text{CN}$ 80 : 20 v/v). Es hat sich gezeigt, dass die direkte Überführung der Polymere gemäß der Beispiele 1 bis 15 in Pulver nicht mit einer Verminderung des wirksamen Polymeranteils verbunden ist. Demgegenüber ist bei Polymeren, die Esterbindungen enthalten und nach dem Stand der Technik gemäßen Verfahren in Pulver überführt werden, der Polymergehalt nach der Sprühtrocknung signifikant reduziert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein Teil der über Estergruppen angebotenen Polyetherbestandteile der als Kamm- oder Pfropfcopolymere vorliegenden Polyethercarboxylate im Verdünnungs-, Neutralisations- und Sprühtrocknungsprozess abgespalten werden.

Tabelle 3

Beispiel	Polyethercarboxylat ¹⁾	Polymergehalt ²⁾ (Gew.-%)	
		nach der Polymerisation	im Pulver
Beispiel 1	A	89,7	89,6
Beispiel 2	A	88,9	88,7
Beispiel 6	A	87,4	87,6
Beispiel 8	A	86,6	86,7
Beispiel 9	A	88,0	88,0
Vergleich 1	A	89,2	79,4
Beispiel 10	B	82,2	83,0
Vergleich 2	B	81,7	73,6
Beispiel 11	C	79,5	79,5
Vergleich 3	C	79,2	70,0
Beispiel 14	F	90,4	90,3
Vergleich 6	F	90,3	83,8

¹⁾ Polymerzusammensetzung vgl. Bsp. 1 und Tabelle 2

²⁾ GPC

Anwendungsbeispiel 2

Fließverhalten und Rieselfähigkeit erfindungsgemäßer Polymerzusammensetzungen und von Vergleichspolymeren

Die Fließfähigkeit (ohne Druckbehandlung) wurde nach K. Klein: Seifen, Öle, Fette, Wachse 94 (1968), Seite 12 für verschiedene Polymerzusammensetzungen bestimmt. Hierzu wurden siliconisierte Glasauslaufgefäße mit unterschiedlichen Auslaufdurchmessern bis zum Rand mit der Prüfsubstanz gefüllt. Die Bewertung erfolgte mit den Noten 1, d. h. das Pulver fließt ohne zu stocken aus dem Fließgefäß mit der kleinsten Auslauföffnung (\varnothing 2,5 mm), bis zur Note 6, d. h. das Pulver fließt auch aus dem Meßgefäß mit der größten Öffnung nicht mehr aus (\varnothing 18 mm). Begonnen wurden die Messungen für jedes Pulver mit dem Meßgefäß mit der größten Auslauföffnung.

Tabelle 4

"Fließ- und Rieselfähigkeit"

Beispiel	Polyethercarboxylat ¹⁾	Bewertungsziffer "Fließ- und Rieselfähigkeit"	
Beispiel 1	A	"sehr gut" (1)	5
Beispiel 2	A	"gut - befriedigend" (2 - 3)	
Beispiel 3	A	"befriedigend" (3)	10
Beispiel 4	A	"gut" (2)	
Beispiel 5	A	"gut" (2)	
Beispiel 6	A	"gut" (2)	
Beispiel 7	A	"sehr gut" (1)	15
Beispiel 8	A	"sehr gut" (1)	
Beispiel 9	A	"gut" (2)	
Vergleich 1	A	"ungenügend" (6)	
Beispiel 10	B	"sehr gut" (1)	20
Vergleich 2	B	"mangelhaft" (5)	
Beispiel 11	C	"sehr gut" (1)	
Vergleich 3	C	"ausreichend" (4)	25
Beispiel 12	D	"gut" (2)	
Vergleich 4	D	"ungenügend" (6)	
Beispiel 13	E	"befriedigend" (3)	
Vergleich 5	E	"ungenügend" (6)	30
Beispiel 14	F	"gut" (2)	
Vergleich 6	F	"ausreichend" (4)	
Beispiel 15	G	"befriedigend" (3)	
Vergleich 7	G	"ausreichend" (4)	35

¹⁾ Polymerzusammensetzung vgl. Bsp. 1 und Tabelle 2

Anwendungsbeispiel 3

Verbackungsresistenz von erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen und Vergleichspolymeren

Pulverförmige Produkte neigen bei Stapelung in Säcken oder im Silo zum Zusammenbacken. Zur Beurteilung der Verbackungsresistenz oder Stapelfähigkeit wurde das zu prüfende Pulver in einen Stahlzylinder von 50 mm Innendurchmesser ca. 20 mm hoch eingefüllt und mit einem Druckstempel von 1,2 kg Gewicht und einem Auflagegewicht von 2 kg belastet.

Der bei dieser Prüfanordnung vorliegende Druck beträgt 0,17 kg/cm², was dem Druck von 10 bis 12 aufeinanderliegenden Säcken mit 50 kg Füllgewicht entspricht. Nach 24 h Belastung wird das Auflagegewicht entfernt und die "Pulvertablette" aus der Hülse gedrückt. Die Härte der Pulvertablette wird nach folgendem Beurteilungsschema als Kriterium für die Verbackungsresistenz angesehen.

Tabelle 5

Beurteilung	Note	Verhaltensmerkmal	
sehr gut	1	völlig unverändert	55
gut	2	lose haftend, in Originalzustand zerfallend	
befriedigend	3	locker geformt, bei leichtem Fingerdruck pulverig zerfallend	60
ausreichend	4	locker verbacken, gerade noch zerfallend	
mangelhaft	5	halbfest verbacken, nicht mehr zerfallend	
ungenügend	6	fest geformt	65

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Tabelle 6

Beispiel	Polyethercarboxylat ¹⁾	Bewertungsziffer "Verbackungsresistenz"
1	A	"gut" (2)
Vergleich 1	A	"ausreichend" (4)
10	B	"gut" (2)
Vergleich 2	B	"mangelhaft" (5)
11	C	"gut" (2)
Vergleich 3	C	"befriedigend" (3)
12	D	"gut" (2)
Vergleich 4	D	"ausreichend" (4)
13	F	"gut" (2)
Vergleich 5	F	"ausreichend" (4)
15	G	"gut" (2)
Vergleich 7	G	"befriedigend" (3)

¹⁾ Polymerzusammensetzung vgl. Bsp. 1 und Tabelle 2

Anwendungsbeispiel 4

Fließmittelwirkung in einem zementhaltigen Baustoff

Die erfindungsgemäßen sowie die aus den Vergleichsbeispielen erhaltenen Pulver wurden in einer Mörtelformulierung auf ihre anwendungstechnischen Eigenschaften hin untersucht. Hierzu wurden die pulverförmigen Polymerzusammensetzungen mit den gemäß DIN 1164 Teil 7 vorgeschriebenen Anteilen an Sand und Portlandzement (CEM I 42,5 R Kieffersfelden) trocken vermischelt. Anschließend erfolgte die Zugabe von Wasser und ein normgerechtes Anmischen der Bestandteile. Sofort sowie nach 15, 30, 45 und 60 Minuten wurde das Ausbreitmaß der Frischmörtel für jeden Pulvertyp ermittelt.

Tabelle 7

Beispiel	Polymerdosierung ¹⁾	Polyethercarboxylat ²⁾	Ausbreitmaß (cm)				
			sofort	15 min	30 min	45 min	60 min
1	0,15	A	23,5	22,5	20,1	19,0	18,3
Vergleich 1	0,15	A	22,9	19,6	17,4	16,3	15,4
10	0,15	B	25,0	24,1	22,1	19,3	17,2
Vergleich 2	0,15	B	24,3	22,0	19,4	17,0	14,0
11	0,20	C	26,1	23,6	21,1	19,9	18,4
Vergleich 3	0,20	C	25,4	21,6	19,9	17,3	14,6
15	0,15	G	27,9	26,1	24,9	23,9	23,0
Vergleich 7	0,15	G	26,0	24,0	21,4	20,0	17,3

¹⁾ Angabe in Gew.-% Polyethercarboxylat bezogen auf das Zementgewicht

²⁾ Polymerzusammensetzung vgl. Bsp. 1 und Tabelle 2

W/Z = 0,45

CEM I 42,5 R Kieffersfelden

1 Gew.-% Tributylphosphat bzgl. Polymer

Bedingt durch den Verlust an Polyetherseitenketten verlieren Mörtelmischungen, die gemäß dem Stand der Technik hergestellte Polymerpulver enthalten, deutlich schneller an Verarbeitbarkeit als Mischungen mit erfindungsgemäßen pulverförmigen Polymerzusammensetzungen. Dies ist auf die verminderte sterische Stabilisierung der Zementteilchen zurückzuführen.

1. Pulverförmige Polymerzusammensetzungen auf der Basis von Polyethercarboxylaten, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie
 - a) 5 bis 95 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymers, das aus polyoxyalkylenhaltigen Strukturbausteinen und Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Monomeren sowie ggf. weiteren Monomeren aufgebaut ist, und
 - b) 5 bis 95 Gew.-% eines feinteiligen mineralischen Trägermaterials mit einer spezifischen Oberfläche von 0,5 bis 500 m²/g (nach BET gemäß DIN 66131) enthalten.
2. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer Polyethylen- bzw. Polypropylenglykolgruppen in der Haupt- oder in der Seitenkette enthält.
3. Polymerzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Monomere aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure und Itaconsäureanhydrid bestehen.
4. Polymerzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer noch aus weiteren Monomeren auf Vinyl- oder Acrylatbasis aufgebaut ist.
5. Polymerzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial ausgewählt ist aus der Gruppe Kreide, Kieselsäure, Calcit, Dolomit, Quarzmehl, Bentonit, Bimsmehl, Titandioxid, Flugasche, Zement (Portlandzement, Hochofenzement), Aluminiumsilicat, Talkum, Anhydrit, Kalk, Glimmer, Kieselgur, Gips, Magnesit, Tonerde, Kaolin, Schiefer- und Gesteinsmehl, Bariumsulfat sowie Gemische aus diesen Materialien.
6. Polymerzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mineralischen Trägermaterialien in Kombination mit organischen Zusätzen wie Cellulosepulvern bzw. -fasern sowie Pulvern bzw. Fasern organischer Polymere verwendet werden.
7. Polymerzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägermaterialien eine Teilchengröße von 0,1 bis 1000 µm aufweisen.
8. Verfahren zur Herstellung der Polymerzusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethercarboxylat unmittelbar nach dem Polymerisations-Herstellungsprozeß in das jeweilige mineralische Trägermaterial eingearbeitet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethercarboxylat ein Substanzpolymer darstellt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das aufgeschmolzene Polyethercarboxylat auf ein vorgewärmtes mineralisches Trägermaterial bei 70 bis 120°C aufsprüht.
11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethercarboxylat in Form einer wäßrigen Lösung, einer inversen Emulsion oder Suspension in das mineralische Trägermaterial eingearbeitet wird.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Trägermaterial mit einer porösen Struktur Mischer mit geringen Scherkräften, wie z. B. Freifallmischer, einsetzt.
13. Verwendung der Polymerzusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 7 in Baustoffen, in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% an Polyethercarboxylat bezogen auf das Gewicht des Baustoffs.
14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Baustoffe Bitumenprodukte, auf hydraulisch abbindenden Bindemitteln wie Zement bzw. latent hydraulischen Bindemitteln basierende Baustoffe, Gips-, Anhydrit- oder sonstige Calciumsulfat-basierende Baustoffe, keramische Massen, Feuerfestmassen, Ölfeldbaustoffe und dispersionsbasierende Baustoffe einsetzt.
15. Verwendung nach den Ansprüchen 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß die pulverförmigen Polymerzusammensetzungen mit anderen Baustoffadditiven und Füllstoffabmischungen kombiniert werden.
16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die anderen Baustoffadditive aus Dispersionspulvern, Wasserretentionsmitteln, Verdickern, Verzögerern, Beschleunigern und Netzmitteln bestehen.

- Leerseite -